

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-174790

(43) 公開日 平成11年(1999) 7 月 2 日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

G 0 3 G 15/05

G 0 3 G 15/00

1 1 5

B 0 5 D 1/28

B 0 5 D 1/28

審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号

特願平9-346781

(22) 出願日

平成 9 年 (1997) 12 月 16 日

(71) 出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂二丁目17番22号

(72) 発明者 大津 茂実

神奈川県足柄上郡中井町境430 グリーン

テクなかい 富士ゼロックス株式会社内

(72) 発明者 坪 英一

神奈川県足柄上郡中井町境430 グリーン

テクなかい 富士ゼロックス株式会社内

(72) 発明者 夫 龍淳

神奈川県足柄上郡中井町境430 グリーン

テクなかい 富士ゼロックス株式会社内

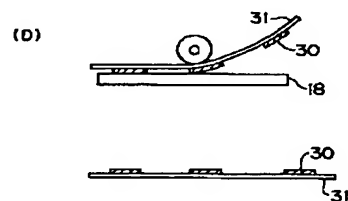
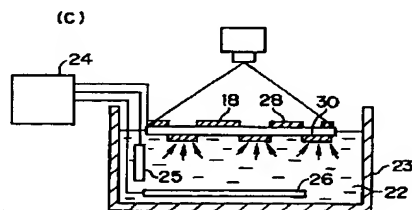
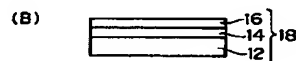
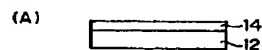
(74) 代理人 弁理士 中島 淳 (外 3 名)

(54) 【発明の名称】 画像形成方法及びそれに用いる画像形成装置

(57) 【要約】

【課題】 ランニングコストが低く、高解像度、高品質で、濃度階調も連続的にすることが可能で、省エネルギー・低コスト・高効率で、環境に優しく、汎用性が高い画像形成方法を提供する。

【解決手段】 透明基板 1 2 上に透明導電膜 1 4、半導体薄膜 1 6 を順次形成した基板 1 8 を準備し、液体を保持し得る容器 2 0 内に色材と pH の変化により化学的に溶解或いは析出・沈降する電着材料とを含有する水系液 2 2 を準備し、画像パターンに従って電流または電界を供与できる手段 2 4 を透明導電膜に接続した基板 1 8 を半導体薄膜 1 6 が水系液 2 2 に浸漬されるよう固定し、電極対の他方である対向電極 2 6 を該容器 2 0 内に配置し、該基板 1 8 の透明基板 1 2 上に所定のマスクパターン 2 8 を配置して光照射を行い、光照射による起電力が発生した部分に選択的に電着材料を含む電着膜 3 0 を析出させて画像を形成する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 透明基板上に透明導電膜を形成し、その上部に有機半導体膜又は無機半導体膜を形成した基板を準備し、

液体を保持しうる容器内に色材と pH の変化により化学的に溶解或いは析出・沈降する電着材料を含有する水系液体を準備し、

電流または電界を供与できる手段を透明導電膜に接続した該基板を半導体薄膜が該水系液体に浸漬されるよう固定するとともに、電極対の他方である対向電極を合わせ持つ装置を該容器内に配置し、

該透明基板上に光照射を行い、光照射による起電力が発生した部分に選択的電着材料を含む電着膜を析出させて画像を形成すること、を特徴とする画像形成方法。

【請求項 2】 前記画像形成された透明基板上の色素を含む電着膜を、被転写媒体に転写して、被転写媒体上に画像を形成することを特徴とする請求項 1 記載の画像形成方法。

【請求項 3】 前記基板上に形成された半導体薄膜が n 型半導体からなり、前記電着材料として分子内にカルボキシル基を持つ化合物を用いることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の画像形成方法。

【請求項 4】 前記基板上に形成された半導体薄膜が、n 型半導体と p 型半導体を順に積層した p n 接合、または n 型半導体、i 型半導体、p 型半導体を順に積層した p i n 接合を持つ半導体からなり、前記電着材料として分子内にカルボキシル基を持つ化合物を用いることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の画像形成方法。

【請求項 5】 前記基板上に形成された半導体薄膜が p 型半導体からなり、前記電着材料として分子内にアミノ基またはイミノ基を持つ化合物を用いることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の画像形成方法。

【請求項 6】 前記基板上に形成された半導体薄膜が、p 型半導体と n 型半導体を順に積層した p n 接合、または p 型半導体、i 型半導体、n 型半導体を順に積層した p i n 接合を持つ半導体からなり、前記電着材料として分子内にアミノ基またはイミノ基を持つ化合物を用いることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の画像形成方法。

【請求項 7】 前記半導体として n 型酸化半導体を使用し、水溶液中においても画像形成を可能にしたことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の画像形成方法。

【請求項 8】 前記半導体として、酸化チタンを水素雰囲気下で加熱して還元処理した n 型酸化チタン半導体を使用したことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の画像形成方法。

【請求項 9】 前記半導体として、n 型半導体としてペリレン誘導体を、p 型半導体としてフタロシアニン誘導体を使用したことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の画像形成方法。

【請求項 1 0】 前記電着材料を含有する水系液体に、電着特性に影響を与えない酸又はアルカリを添加して水系液体の pH をコントロールすることにより、電着速度を向上させることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の画像形成方法。

【請求項 1 1】 前記電着材料を含有する水系液体に、電着特性に影響を与えない塩を添加して水系液体の導電率をコントロールすることにより、電着速度を向上させることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の画像形成方法。

【請求項 1 2】 前記電着材料を含有する水系液体に、析出させたい電着材料として導電性材料を用いることにより、電着時の製膜スピードが低下しないようにして電着速度を向上させることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の画像形成方法。

【請求項 1 3】 前記透明基板上に光照射を行い、光照射による起電力が発生した部分に選択的電着材料を含む電着膜を析出させて画像を形成する際に、(a) 印加するバイアス電圧の強さ、(b) 光照射の時間、(c) 照射する光強度、のいずれか 1 種以上を制御することで通電時の電荷量を調整し、析出する電着膜の量を制御し、画像に階調性を持たせることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の画像形成方法。

【請求項 1 4】 前記電着膜を、被転写媒体に転写する際に、電着膜形成面と被転写媒体とを接触させ、熱及び圧力を加えることにより、電着膜を被転写媒体に転写することを特徴とする請求項 2 に記載の画像形成方法。

【請求項 1 5】 前記電着膜を、被転写媒体に転写する際に、電着膜形成面と被転写媒体とを接触させ、画像形成時と逆の電圧を印加することにより、電着膜を被転写媒体に転写することを特徴とする請求項 2 に記載の画像形成方法。

【請求項 1 6】 前記電着膜がアニオン性分子により形成されており、電着膜形成面とアルカリ性の表面を有する被転写媒体とを接触させることにより、電着膜を被転写媒体に転写することを特徴とする請求項 2 に記載の画像形成方法。

【請求項 1 7】 前記電着膜がカチオン性分子により形成されており、電着膜形成面と酸性の表面を有する被転写媒体とを接触させることにより、電着膜を被転写媒体に転写することを特徴とする請求項 2 に記載の画像形成方法。

【請求項 1 8】 透明基板上に透明導電膜を形成し、その上部に有機半導体薄膜又は無機半導体薄膜を形成した基板と、色材と pH の変化により化学的に溶解或いは析出・沈降する電着材料を含有する水系液体を満たした容器と、少なくとも画像パターンに従って電流または電界を供与できる手段と、電極対の他方である対向電極と、該基板の透明基板上に光照射を行う光源とを備え、該透明導電膜に該電流または電界を供与できる手段が接続さ

れ、該基板が半導体薄膜が該水系液体に浸漬されるよう固定され、該対向電極が容器内の水系液体に浸漬されるように配置されること、を特徴とする画像形成装置。

【請求項 1 9】 前記光源がレーザーであり、走査レーザー光により像露光を行うことを特徴とする請求項 1 7 に記載の画像形成装置。

【請求項 2 0】 前記光源が、少なくとも基板全領域を均一に照射しうる均一照射光源であり、光学マスクを用いて像露光を行うことを特徴とする請求項 1 7 に記載の画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機半導体又は無機半導体基板に電気化学反応によって画像を形成するための画像形成方法、及びこの画像形成方法に好適に用いられる画像形成装置に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】現在、電気信号や光学信号から紙等の記録媒体に画像を転写する方法としてプリンター等に利用されている方法には、ドットインパクト法、熱転写法、熱昇華法、インクジェット法、レーザープリンターの電子写真法が挙げられる。これらの方法は、きく 3 つの分類に分けられる。

【0 0 0 3】即ち、ドットインパクト法、熱転写法、熱昇華法等のように、インクリボンやドナーフィルムなど色素分子が分散されたシートと紙等を重ね合わせ、力学的なインパクトや熱により紙上に色素を転写する方法、インクジェット法のように、紙上にヘッドからインクを直接転写する方法、レーザープリンターなどの電子写真法のように、レーザースポットにより形成される感光体上の静電像に対してトナーが吸着し、これを紙に転写して画像を形成する方法である。加圧、加熱を要する第一の方法では、高速化が困難でエネルギー的にも効率が低くランニングコストが高い、第二の方法は、インクのドットを電氣的に制御しかつ紙幅のヘッドを形成するのが困難なため高速化が困難である。また、画像の最小単位がヘッドの大きさや間隔により規定される問題がある。第三の方法である電子写真法では、静電像を形成したりトナーが吸着・転写するには高電圧が必要で、消費電力が大きく、オゾンや窒素酸化物を発生するという問題点がある。

【0 0 0 4】これらをまとめると、現在プリンター等に利用されている画像形成方法においては、品質が高く、比較的高速で、ランニングコストが低く、省エネルギー・省資源な、環境にも使用者にも優しい汎用性のある画像形成方法は存在しないということになる。これは、色素を分子レベルで直接制御して画像形成に利用する方法が確立していないことによる。

【0 0 0 5】本発明者らは、このような電着技術そのものを原理的なところから検討することにより、水溶性の

色素分子の中には、酸化状態、中性状態及び還元状態で水への溶解度が大きく変化する分子があることに着目した。このような特性をもつ化合物の例を挙げれば、例えば、フルオレセイン系の色素であるローズベンガルやエオシンは pH 4 以上では還元状態をとり水に溶解するが、pH 4 未満の領域では酸化されて中性状態となり析出、沈殿する。また、一般にカルボキシル基をもった色素材料は、構造変化を伴わなくても溶液の水素イオン濃度 (pH) によって溶解度が大きく変化することが知られており、具体的には、耐水性改良インクジェット染料は、pH 6 以上では水に溶けるがそれ以下では沈殿する。これらの色素を純水中に溶解し、溶液中に電極を浸して電圧を印加すると、陽極側の電極上にこれらの色素分子からなる電着膜が生成される。また、カルボキシル基を持った高分子の一種である水溶性アクリル樹脂も pH が 6 以上では水に溶けるが、それ以下では沈殿する。この高分子中に顔料を分散させて、溶液中に電極を浸し電圧を印加すると、陽極側の電極上に顔料及び高分子が析出して顔料と高分子が混合された電着膜が形成される。これらの電着膜は、逆電圧を印加するか pH 1 0 ~ 1 2 の水溶液に浸すことで、水溶液中に再溶出させることができる。また、キノンイミン染料の一つであるオキサジン系の塩基性染料 Cathilon Pure Blue 5 GH (C. I. Basic Blue 3) やチアジン系の塩基性染料メチレンブルー (C. I. Basic Blue 9) は pH が 1 0 以下では酸化状態を取り発色しているがそれ以上になると還元されて不溶化し析出する。これらの色素を純水中に溶解し、溶液中に電極を浸し電圧を印加すると、陰極側の電極上にこれらの色素分子からなる電着膜が生成される。これらの色素電着膜は、逆電圧を印加するか pH 8 以下の水溶液に浸すことで、元に戻って水溶液中に再溶出する。

【0 0 0 6】従来の電着技術は、電着膜形成に必要な電圧が約 7 0 V と高く、このような高い電圧を印加すると、半導体と電解液とのショットキーバリアを壊してしまい画像形成はできない。

【0 0 0 7】また、導電性高分子のドーピング・脱ドーピングに色素を用い、光で画像形成する方法も提案されているが、導電性高分子がなくても色素のみで電着膜を形成することは可能である。ところが、色素自体で電着膜を形成するのに必要な電圧は、導電性高分子がある場合に比較して大きくなる。一方、光起電力は汎用の Si においても約 0. 6 V 程度であり、画像形成するには光起電力だけでは不十分である。従って、バイアス電圧を印加してかさ上げする方法が考えられるが、それでも一定の電圧 (使用する半導体のバンドギャップに依存した電圧) 以上になると、光起電力の形成に必要な半導体と溶液の間のショットキーバリアが壊れてしまうという問題があり、印加できるバイアス電圧には限界がある。このため、光起電力を用いた水溶液中での画像形成

は、1. 0 V以下で酸化還元するポリピロールなどの導電性高分子の光重合反応を使うものなどに限られていた。また、この分野で公知の特開平5-119209号公報（「カラーフィルター製造方法及びカラーフィルター製造用の電着基板」）や、特開平5-157905号公報（「カラーフィルター製造方法」）においては、電着電圧は20Vから80Vと高くなっており、電着物質として高分子の酸化還元反応を利用している。このように、一般的に電着用塗装として良く知られている高分子は、電着に必要な電圧が10V以上である。従って、画像形成には電子写真用の ZnO_2 などのフォトコンダクティブ特性を利用するなどしていたが、取り扱いの容易な水系液体で使用可能な実用的な電着材料は未だ見いだされていないのが現状である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、1) ランニングコストが低く、2) 高解像度、高品質で、3) 濃度階調も連続的にすることが可能で、4) 省エネルギー・低コスト・高効率で、5) 環境にも使用者にも優しく、6) 汎用性が十分に期待できる画像形成方法、つまり色素を分子レベルで直接制御して画像形成する方法を提供することである。本発明の第2の目的は、前記のように形成された画像を好適な被転写媒体に転写した保存性のよい画像形成方法を提供することである。また、本発明の第3の目的は、そのような画像形成方法に好適に利用できる画像形成装置を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明者らは電着技術そのものを原理的なところから改めて見直した。そして、前述した水への溶解度が大きく変化する分子について、その物性などを詳しく検討した。この分子の溶解度変化による溶解或いは析出、沈殿の相変化は、分子を電気化学的に直接酸化還元するか、または分子が溶けている水溶液のpHを変化させることで行える。これら電気化学的に相変化する材料を以下、適宜、電着材料と称する。本発明の画像形成方法は、透明基板上に透明導電膜を形成し、その上部に有機半導体膜又は無機半導体膜を形成した基板を準備し、液体を保持しうる容器内に色材とpHの変化により化学的に溶解或いは析出・沈降する電着材料を含有する水系液体を準備し、電流または電界を供与できる手段を透明導電膜に接続した該基板を半導体薄膜が該水系液体に浸漬されるよう固定するとともに、電極対の他方である対向電極を合わせ持つ装置を該容器内に配置し、該透明基板上に光照射を行い、光照射による起電力が発生した部分に選択的電着材料を含む電着膜を析出させて画像を形成すること、を特徴とする。

【0010】この方法によれば、電着材料を水系の液体中に溶解、分散し、水系液体中に電極を浸して電圧を印加すると、陽極側の電極上にこれらの電着材料からなる

電着膜が生成される。電着材料が無色あるいは淡色高分子材料である場合には、この高分子中に顔料等の色材を分散させて、溶液中に電極を浸し電圧を印加すると、陽極側の電極上に色材を含んだ状態で高分子が析出して顔料と高分子が混合された有色の電着膜が形成される。また、電着材料自体が有色物質である場合には、そのまま着色電着膜が形成されるが、その場合は特に色材を添加する必要はなく、本発明において、「色材とpHの変化により化学的に溶解或いは析出・沈降する電着材料」とは、それ自体が色材となる染料からなる電着材料をも包含するものとする。これらの電着膜は、逆電圧を印加するか、溶解度の高いpH（アニオン性電着材料ではpH10~13、カチオン性電着材料ではpH1~4）の水溶液に浸すことで、水溶液中に再溶出させることができる。なお、本発明において、「水系液体」とは電着材料（染料、顔料、高分子化合物等）の全てもしくは一部が水系媒体に溶解もしくは分散した水溶液もしくは水系分散液を総称するものである。

【0011】前記電着膜形成には、ある一定以上の閾値電圧が必要であり、電流が流れれば必ず電着膜が形成されるわけではない。従って、バイアス電圧を印加しておけば、外部から入力される電圧レベルは小さくても画像を形成することがである。そこで、電着される基板に透明な半導体層を形成し、この入力信号に光を使用すれば所望する位置に任意の電着膜を形成することができる。以下、このようにして形成した電着膜を光電着膜と呼ぶ。ここで、半導体層への光照射による起電力と、透明電極に印加するバイアス電圧の総和により電着材料が電着膜を形成すればよいのであるが、バイアス電圧の印加は光起電力に応じて任意に調整すればよく、例えば、半導体の光起電力が電着膜を形成するに十分であれば透明電極に印加するバイアス電圧は省略することもできる。

【0012】本発明者らがここで提案する光電着膜を利用した画像形成技術は、上記知見に基づくものであり、その画像形成方法の概要は有機あるいは無機の透明な半導体を基板として利用し、光を照射することで水溶液中の色材を含む（或いは兼ねる）電着材料を半導体基板上に色素電着膜の形で析出させることで画像を形成する方法であり、本発明の画像形成方法によれば、透明な半導体薄膜と電着溶液とのショットキー接合、あるいは透明な半導体薄膜自身の、pn接合あるいはpin接合を利用することで高解像度の光電着膜を形成しうる。また、基板としてアモルファスシリコンを使用した場合には、酸化膜によって電気抵抗が増加することを抑えるために保護層として導電性のn型SiCまたはp型SiCを使用することが好ましい。

【0013】さらに、透明な基板に裏面から光を入射したい場合には蒸着法やゾル・ゲル法で作成した TiO_2 薄膜を水素雰囲気中で還元し、n型の半導体としての効率を高めることが好ましい。有機半導体のpn接合を使

う場合には、p型の半導体としてのフタロシアニン誘導体とn型の半導体としてのペリレン誘導体を積層することが好ましい態様である。

【0014】本発明の電着膜による画像に階調性を与える場合には、前記透明基板上に光照射を行い、光照射による起電力が発生した部分に選択的電着材料を含む電着膜を析出させて画像を形成する際に、(a)印加するバイアス電圧の強さ、(b)光照射の時間、(c)照射する光強度、のいずれか1種以上を制御することで通電時の電荷量を調整し、析出する電着膜の量を制御すればよい。

【0015】本発明の画像形成方法により得られた電着膜は好適な被転写媒体に転写することもでき、転写時には、電着膜と被転写媒体とを接触させて、加熱及び／又は加圧すること、さらには、電着膜がアニオン性又はカチオン性化合物からなる場合、その電着膜にアルカリ性または酸性にした被転写媒体を接触させることにより好適な転写を行いうる。

【0016】また、本発明の画像形成装置は、透明基板上に透明導電膜を形成し、その上部に有機半導体薄膜又は無機半導体薄膜を形成した基板と、色材とpHの変化により化学的に溶解或いは析出・沈降する電着材料を含有する水系液体を満たした容器と、少なくとも画像パターンに従って電流または電界を供与できる手段と、電極対の他方である対向電極と、該基板の透明基板上に光照射を行う光源とを備え、該透明導電膜に該電流または電界を供与できる手段が接続され、該基板が半導体薄膜が該水系液体に浸漬されるよう固定され、該対向電極が容器内の水系液体に浸漬されるように配置されること、を特徴とする。

【発明の実施の形態】

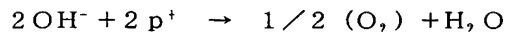
【0017】以下、本発明をさらに詳細に説明する。まず、アルカリ性あるいは酸性等のpHの変化や電気化学的な変化により溶解度が変化し、溶解、或いは析出、沈殿する分子(電着材料)が必要である。電着材料は色素自身であるか、あるいは透明な高分子がアルカリ性あるいは酸性で析出する性質を持ち、色材をこの高分子とともに分散させて使用してもよい。色材を高分子に分散させて使用する場合には、染料だけではなく、顔料も使用できる。高い耐光性が要求される画像を形成する場合には、水性高分子に顔料を分散させたものを利用するほうが望ましい。

【0018】このような電気化学的な条件の変化により溶解或いは析出、沈殿の相変化を起こす特性をもつ化合物としては、例えば、色素材料としては、pH4以上では還元状態をとり水に溶解するが、pH4未満の領域では酸化されて中性状態となり析出、沈殿するフルオレセイン系の色素であるローズベンガルやエオシン、また、構造変化を伴わなくても溶液の水素イオン濃度(pH)によって溶解度が大きく変化するカルボキシル基をもつ

た色素材料(具体的には、耐水性改良インクジェット染料が挙げられ、これはpH6以上では水に溶けるがそれ以下では沈殿する)等が挙げられる。また、高分子材料としては、pHが6以上では水に溶けるが、それ以下では沈殿するカルボキシル基を持った高分子の一種である特定の水性アクリル樹脂等が挙げられる。また、そのほかにも、キノイミン染料の一つであるオキサジン系の塩基性染料Cathilon Pure Blue 5GH(C. I. Basic Blue 3)やチアジン系の塩基性染料メチレンブルー(C. I. Basic Blue 9)はpHが10以下では酸化状態を取り発色しているがそれ以上になると還元されて不溶化し析出する。これらの色素を純水中に溶解し、溶液中に電極を浸し電圧を印加すると、陰極側の電極上にこれらの色素分子からなる電着膜が生成される。これらの色素電着膜は、逆電圧を印加するかpH8以下の水溶液に浸すことで、元に戻って水溶液中に再溶出する。

【0019】これら電気化学的に相変化する材料を以下、適宜、電着材料と称する。電着材料を純水中に溶解し、溶液中に電極を浸して電圧を印加すると、陽極側の電極上にこれらの電着材料からなる電着膜が生成される。電着材料が有色物質である場合には、そのまま着色電着膜が形成され、無色あるいは淡色高分子材料である場合には、この高分子中に顔料を分散させて、溶液中に電極を浸し電圧を印加すると、陽極側の電極上に顔料及び高分子が析出して顔料と高分子が混合された電着膜が形成される。これらの電着膜は、逆電圧を印加するか、溶解度の高いpH(アニオン性電着材料ではpH10~13、カチオン性電着材料ではpH1~4)の水溶液に浸すことで、水溶液中に再溶出させることができる。前記電着膜形成には、ある一定以上の閾値電圧が必要であり、電流が流れれば必ず電着膜が形成されるわけではない。従って、バイアス電圧を印加しておけば、外部から入力される電圧レベルは小さくても画像を形成することがである。そこで、電着される基板に半導体を用いて、この入力信号に光を使用すれば所望する位置に任意の電着膜を形成することができる。以下、このようにして形成した電着膜を光電着膜と呼ぶ。

【0020】このような光電着膜を形成しうる化合物の一例として、酸性染料で色素自身が電着形成能力がある、ゼネカ社製のPro Jet Farst Yellow 2を例にとって説明する。この染料は、純水(pH6~8)に容易に溶解し、アニオンとして水溶液中に存在しているがpHが6以下になると不溶化して析出する性質を持つ。このPro Jet farst Yellow 2の水溶液中に白金電極を浸し通電すると、陽極付近では水溶液中のOH⁻イオンが消費されてO₂になり、水素イオンが増えてpHが低下する。これは、陽極付近でホール(p)とOH⁻イオンとが結びつく次のような反応が起こるためである。



この反応が起こるには、一定の電圧が必要であり、反応の進行に伴って水溶液中の水素イオン濃度が増えてpHが低下するのである。従って、ある一定以上の電圧を印加すると、電極の陽極側ではPro Jet fars t Yellow 2の溶解度が低下して不溶化し薄膜が形成されるのである。

【0021】本発明はこの一定の閾値電圧を得るのに半導体に光を照射して生じる光起電力を利用するものである。このような、光起電力を利用する試みは今までいろいろな検討がなされてきた。たとえば、A. Fujishima, K. Honda, Nature Vol. 238, p37, (1972)ではn型半導体のTiO₂に光を照射して水の電気分解を行った。また、フォトエレクトロクロミズムの研究に関連して、Si基板上に光を照射してピロールを電気化学重合し、ドーピング・脱ドーピングで画像形成を行った例がH. YoneyamaらによりJ. Electrochem. Soc., p2414, (1985)に報告されている。また、本発明者らも、導電性高分子のドーピング・脱ドーピングに色素を用い、光で画像形成する方法の特許として先に出願した。一方、導電性高分子を用いることなく色素のみで電着膜を形成することも可能であるが、電着膜形成に必要な電圧は、導電性高分子を用いる場合に比較して大きくなる。一方、光起電力はSiでたかだか0.6Vであり、画像形成するには光起電力だけでは不十分である。従って、バイアス電圧を印加してかさ上げるなどの方法が考えられるが、それでも一定の電圧（使用する半導体のバンドギャップに依存した電圧）以上になると、光起電力の形成に必要な半導体と溶液の間のショットキーバリアーが壊れてしまうという問題があり、印加できるバイアス電圧には限界がある。このため、光起電力を用いて物質の酸化還元を利用する水溶液中での画像形成は、1.0V以下で酸化還元するポリピロールなどの導電性高分子の光重合反応を使うものなどに限られていた。ところが、本発明者らは上記の分子のpHによる溶解度の違いを画像形成に利用するため、低い電圧で有色高分子層の形成が可能であり、種々の半導体を用いた光起電力による電着膜により着色画像形成が可能となるのである。

【0022】透明な高分子の電着材料としては、分子内に疎水基と親水基を併せ持ち、該高分子を構成するモノマー単位の疎水基数が親水基と疎水基の総数の割合の40%から80%の範囲であり、親水基部分の50%以上がpHの変化により親水基から疎水基に可逆的に変化できる特性を有し、且つ、酸価が30～600である共重合体を用いることが、析出性および形成された電着膜の保持性の観点から好ましく、これに微粒子色材を併用することにより、耐光性に優れた着色層を形成することができる。また、電着材料として、先に述べたように、分

子内にpHを変化させることにより析出・沈降する単位と、色材単位とを併せ持つ化合物を用いることもできる。

【0023】次に、本発明の画像形成方法に用いる基体について述べる。本発明においては、画像（電着膜）の形成に光起電力を用いることから、基体は透明であることが好ましいが、光照射方向によっては必ずしも透明でなくてもよい。基体は半導体の基体としても好適に使用しうるガラス基体、アモルファスシリコン基体等が挙げられる。このような基体上にまず、透明な導電層を形成するが、この導電層は公知のものを任意に使用することができ、例えば、汎用のITO膜を形成すればよい。

【0024】この透明な導電層上に有機もしくは無機の半導体層を形成する。この半導体層としては、基本的には光照射により起電力を発生する薄膜基板であれば全て使用できる。具体的には、有機半導体としては、フタロシアニン誘導体、ペリレン誘導体、ポリビニルカルバゾール(PVK)、ポリアセチレン等が、無機半導体としてはGa-N、ダイヤモンド、C-BN、Si、SiC、Ga、GaAs、CdS、CdSe、CdTe、AlSb、Inp、ZnSe、TiO₂、ZnOなどが挙げられる。

【0025】なかでも、酸化被膜形成による起電力の低下がない酸化チタンや酸化亜鉛等が好適である。特に、酸化チタンは吸収が400nm以下にしかなく透明であり、画像形成用の基板としてそのまま使用することが可能である。また、近年、酸化チタンはゾル・ゲル法、スパッタリング法、電子ビーム蒸着法などいろいろな手法でn型半導体として特性の良いものが得られている。

【0026】ここで好適な透明半導体であるTiO₂について述べる。TiO₂は透明な酸化物半導体で紫外線を照射すると光起電力が発生する。従って、基板の裏から紫外線を当てれば透明な基板上に光電着膜を形成することができる。TiO₂の製膜方法についてはいくつかの方法が知られている。例えば、熱酸化膜法、スパッタリング法、エレクトロンビーム法(EB法)、ゾル・ゲル法などがある。われわれは、EB法とゾル・ゲル法でTiO₂の製膜を行った。ところが、通常の製膜法では効率が悪く電着に必要な光電流が流れない。そこで、光電流の変換効率を高めるために還元処理を行った。還元処理は、通常は水素ガス中で550度程度で加熱するのが普通である。例えば、Y. HamasakiらはJ. Electrochem. Soc. Vol. 141, No3. p660, 1994では水素ガス中で約550度で1時間程度で加熱している。ところが、我々は約360度で10分間という低温かつ短時間の処理で十分な効果を得た。これは、3%の水素混合窒素ガスを用いて1分間に1リットルの流量を流しながら加熱することで達成できたのである。

【0027】また、太陽電池などで実用化されている、

Si系の半導体は一般に酸化膜 SiO_2 が大気中でも自然に生じる。なお、 SiO_2 は絶縁体であるために電着膜形成用の基板としては電気抵抗がまして好ましくない。また、水溶液中では、酸化膜が成長して通電すればするほど電気抵抗が増すという問題があった。この問題は、半導体層上に酸化膜の保護層を設けることにより解消することができる。保護層は、下層の半導体の特性を損なうことなく、それ自身が半導体であることが望ましい。Si系の半導体の場合、SiCを保護層に使用することが好ましい。SiCはn型、p型ともに製膜が可能で、導電率を制御することが可能な材料の一つである。また、SiCはSiと相性が良いばかりではなく酸化膜を形成しないという性質がありSiの保護層として望ましい特性を持っている。この保護層を設けることで、酸化膜に伴う電圧低下をなくすことができた。

【0028】本発明の画像形成用基体に適用しうる半導体には、n型半導体とp型半導体があるが、本発明ではいずれの半導体も使用可能である。さらに、pn接合やpin接合を利用した積層構造にすれば、光電流が良く流れ確実に起電力が得られてコントラストが良くなりより望ましくなる。

【0029】次に、半導体と電着膜形成能力のある材料との組合せであるが、これは使用する半導体の極性によって決まる。光起電力の形成には太陽電池として良く知られているように、半導体と接触した界面に生じたショットキーバリアやpnあるいはpin接合を利用する。一例として、図1の模式図によりn型半導体を例にとって説明する。図1(A)の模式図はショットキー接合の場合を示し、(B)の模式図はpin接合の場合を示す。n型半導体と溶液との間にショットキーバリアがある時に、半導体側を負にした場合には電流が流れる順方向であるが、逆に半導体側を正にした時には電流が流れない。ところが、半導体側を正にして電流が流れない状態でも、光を照射するとエレクトロン・ホールペアが発生し、ホールが溶液側に移動して電流が流れる。この場合、半導体電極を正にするのであるから電着される材料は負イオンでなければならない。従って、n型半導体とアニオン性分子の組合せとなり、逆にp型半導体ではカチオンが電着されることになる。

【0030】一般に、半導体の光起電力は比較的大きなSiでもせいぜい0.6Vしか得られない。ところが、0.6Vで電着が可能な材料は限られている。そこで、足りない電圧はバイアス電圧を印加して補う必要がある。印加できるバイアス電圧の上限は、ショットキーバリアが維持される限界までである。ショットキーバリアが壊れると、光が当たってない領域も電流が流れて、半導体基板の全領域に電着膜が形成され画像形成ができなくなる。例えば、2.0Vで電着される材料であれば1.5Vのバイアス電圧を印加して光を照射すると、半導体の光起電力0.6Vを足して2.1Vとなり電着に

必要な閾値電圧を越えて、光が照射された領域のみ光電着膜が形成される。

【0031】ここで、本発明の画像形成方法に好適に使用しうる半導体基板の構成を説明する。図2(A)は透明なn型半導体基板の構成を示す概略断面図である。ホウケイ酸ガラス基体(厚み:1.0mm)上に、透明電極(ITO)が形成され、さらに厚み250nmの酸化チタン半導体層が形成されている。図2(B)はpin構造を有するa-Si(アモルファスシリコン)基板の構成を示す概略断面図である。ホウケイ酸ガラス基体(厚み:1.0mm)上に、透明電極としての SnO_2 透明電極膜が形成され、さらに、n型半導体層a-Si(厚み:50nm)、i型半導体層a-Si(厚み:300nm)、p型半導体層a-Si(厚み:20nm)が順次積層されており、最上層の安定なp型半導体層a-SiCが保護層としての役割を果たしている。図2(C)は、有機PN接合基板の構成を示す概略断面図である。ホウケイ酸ガラス基体(厚み:1.0mm)上に、透明電極(ITO)が形成され、さらに有機半導体ベンズイミダゾールペリレン層(厚み:50nm)、銅フタロシアニン層(厚み:50nm)が順次積層され、銅フタロシアニン層が保護層としての役割を果たしている。

【0032】この電着膜を形成しうる物質(電着材料)を選択する目安として電着材料のpHの変化に伴う溶解特性を図3のグラフに示す。図3は、各種の材料の溶解特性と溶液のpHとの関係を示すグラフである。材料の中にはグラフA(実線で示す)のように、あるpH値を境に急激に析出がおこるもの、グラフB(破線で示す)の材料のようにpH値に係わらず溶解性が良好なもの、グラフC(一点破線で示す)の材料のようにpH値に係わらず不溶なものがあり、これらの特性は材料と用いる溶媒(分散媒)との関係でも変化する。本発明においてはグラフAに示すような、あるpH値を境に急激に析出がおこるものが好ましく、また、このグラフAが所謂ヒステリシス曲線を示すように、pH値の変化に対して、再溶解が急激に行われず、析出状態で一定期間保持されるものが、形成された画像の安定性の観点からは理想的である。従って、このような特性を有する電着材料と溶媒との組み合わせを選択することが好ましい。

【0033】本発明の画像形成方法に利用されているイオン性分子とは、アニオン性、カチオン性等の分子からなり、pHの変化によって前記の如く溶解度が変化する材料であれば公知のイオン性分子のいずれも使用可能である。具体的には、トリフェニルメタンフタリド系、フェノサジン系、フェノチアジン系、フルオラン系、インドリルフタリド系、スピロピラン系、アザフタリド系、ジフェニルメタン系、クロメノピラゾール系、ロイコオーラミン系、アゾメチン系、ローダミンラクトル系、ナフトラクタム系、トリアゼン系、トリアゾールアゾ系、

チアゾールアゾ系、アゾ系、オキサジン系、チアジン系、ベンズチアゾールアゾ系、キノンイミン系の化合物等が代表的な者として挙げられる。

【0034】これらの電着材料としては1種類の化合物の使用のみならず、2種以上の化合物を組み合わせることもできる。例えば、(1) 2種類以上のアニオン性分子の混合物や2種類以上のカチオン性分子の混合物のような同極性分子の混合物、(2) アニオン性分子とカチオン性分子の混合物のような異極性分子の混合物、(3) 染料と顔料の混合物、(4) 高分子と顔料の混合物などさまざまな混合物の組み合わせで使用する。2種以上の化合物がそれぞれ異なる色相を有する場合には、混合色が得られることになる。混合物の場合には、単体でpHの変化によって溶解度が変化し薄膜が形成されるという性質を持っている物質が少なくとも1種類含まれる必要がある。この物質と併用することにより、単体では薄膜形成能力が無い材料であっても、膜形成時には製膜能力がある材料に取り込まれた状態で電着膜が形成されるため混合色が得られるのである。例えば、フルオレセイン系の色素であるローズベンガルやエオシンはpH4以上では還元状態をとり水に溶けるが、それ以下では酸化されて中性状態となり沈殿する。同様にジアゾ系のPro Jet Farst Yellow 2や、ある種の水溶性アクリル樹脂はpH6以上では水に溶けるが、それ以下では沈殿する。これらの分子を純水中に溶解し、溶液中に電極を浸し電圧を印加すると、陽極側の電極上にこれらの分子からなる電着膜が生成される。これらの電着膜は、逆電圧を印加するかpH10~12の水溶液に浸すことで、水溶液中に再溶出させることができる。このように、ローズベンガルやエオシンやPro Jet Farst Yellow 2は単体で電着膜形成能力がある材料であるが、これに電着膜形成能力がない色素材料を混合すると混色の電着膜が得られる。この時、混合する色素材料はイオン性があっても無くても良い。また、組み合わせる物質の特性によっては、イオンの極性が異なるもの同士も併用することができる。

【0035】2種類のイオンを混合した場合について考えてみる。一般に、塩基性溶液と酸性溶液を混合すると中和して錯体など別の析出物を生じて沈殿する。このため、2種類の色素を混合して混合色を出す場合には無極性の顔料を使うか、同極性の材料を分散させるのが一般的である。ところが、ある種の染料同士では、錯体が形成されずイオンが共存した状態を取る。この場合には、塩基性溶液と酸性溶液を混合しても析出物を抑えることができ、異なる極性のイオン同士の組み合わせでも使用することができる。我々は、この性質を利用して2種類の色素イオンを混合した場合について考察した。

【0036】まず第一に極性が同じ2種類のイオン、例えばアニオン性で電着膜形成能力があるローズベンガル

(赤色)と同じアニオン性ではあるが電着膜形成能力がないブリリアントブルー(青色)を混合した混合溶液中で、電気化学的に酸化させると電極には混合液の色と同じ紫色の電着膜が形成される。これは、電着膜形成能力があるローズベンガルにブリリアントブルーのイオンが取り込まれて製膜されるからである。このように、極性が同じ2種類のイオンを混合する場合には、いずれか1種類のイオンに電着膜形成能力があればよい。

【0037】次に極性が異なる2種類のイオン、例えばアニオン性で電着膜形成能力があるPro Jet Farst Yellow 2(黄色)とカチオン性で電着膜形成能力があるCathilon Pure Blue 5GH(青色)を混合した混合溶液中で、電気化学的に酸化させると電極には混合液の色と同じ緑色の電着膜が形成される。逆に電気化学的に還元させると電極にはCathilon Pure Blue 5GH単体の青色の電着膜が形成される。このようなイオン性化合物の特性について説明するに、例えば、図4のグラフに示すように一方の化合物がグラフA(実線で示す)のように、中性領域では溶媒中に溶解しており、ある低pH値において急激に析出がおき、他方の化合物はグラフB(破線で示す)の材料のようにある中性領域では溶媒中に溶解し、高pH値において急激に析出がおきる特性を有する場合、中性領域では高い溶解性を保持し、特定pH値において、溶解、析出の相変化を生じるため、併用が可能となる。このような特性を有する場合、アニオン性の色素溶液とカチオン性の色素溶液の混合液中で電気化学反応をさせると印加する電圧の極性を変化させるだけで、同一の電極上に異なった色素の電着膜を形成できるのである。

【0038】次に顔料を色材として用いる場合には、電着性のある透明あるいは淡色の高分子材料、例えば水溶性アクリル樹脂や水溶性スチレン樹脂と組合せ、水溶液中に分散させて使用すればよく、同じように電着材料が電着膜を形成するとき、顔料を含む有色電着膜が得られるのである。

【0039】次に溶液の導電率とpHについて述べる。導電率は我々の実験によると電着スピードいいかえれば、電着量に関連しており、導電率が高くなればなるほど一定時間に付着する電着膜の膜厚が厚くなり約100mS/cm²で飽和する。(図5参照)従って、色素イオンだけでは導電率が足りない場合には電着特性に影響を与えない酸性又はアルカリ性物質、例えば、Na⁺イオンやCl⁻イオンを加えてやることで電着スピードをコントロールすることができ、例えば、5V以下の電圧の印加によっても電着膜の形成を可能にすることもできる。また、水溶液のpHも当然ながら電着膜の形成に影響する。例えば、電着膜形成前には色素分子の溶解度が飽和するような条件で電着膜形成を行えば膜形成後には再溶解しにくい。ところが、未飽和状態の溶液のpHで

電着膜の形成を行うと、電着膜が形成されても、通電をやめた途端に膜が再溶解し始める。従って、溶解度が飽和するような溶液の pH で電着膜の形成を行うほうが望ましい。

【0040】次に画像の階調性について述べる。画像の階調性は電着膜の膜厚の変化により達成できるが、電着膜の膜厚は電着時の通電電荷量によって制御することができる。通電電荷量は、(a) 印加するバイアス電圧の強さ、(b) 光照射の時間、(c) 照射する光強度、のいずれか 1 種以上を制御することで制御することができる。つまり画像形成時の光強度、バイアス電圧、電圧印加時間によって形成される画像の膜厚を制御することができ、階調性のある画像を容易に形成できるのである。

【0041】この画像（電着膜）は、紙等の被転写媒体に転写することもできる。画像の転写は一般に、電着膜形成時とは逆の電圧を印加することで可能である。しかし、色素分子の pH による溶解度の違いを利用しているため、電圧を印加しなくても、pH を変化させてやれば容易に転写できる。即ち、電着膜がアニオン性分子により形成されている場合、電着膜形成面とアルカリ性の表面を有する被転写媒体とを接触させることにより、また、電着膜がカチオン性分子により形成されている場合、電着膜形成面と酸性の表面を有する被転写媒体とを接触させることにより、容易に転写しうる。また、融点や軟化点を有するような電着材料を用いた場合、電着膜形成面と被転写媒体とを接触させ、加熱する、圧力を加える、又は加熱と加圧とを同時に行うことで、容易に転写媒体に転写できる。

【0042】本発明の画像形成方法について、図 6 を参照して説明する。まず、前述のような透明基板 1 2 上に透明導電膜 1 4 を形成し（図 6 (A)）、その上部に半導体薄膜 1 6 を形成した基板 1 8（図 6 (B)）を準備する。次に、図 7 に示す如き電気化学で一般的な三極式の配置の装置を用いて、液体を保持し得る容器 2 0 内に色材と pH の変化により化学的に溶解或いは析出・沈降する電着材料とを含有する水系液体 2 2 を満たして、さらに、容器 2 0 内に少なくとも画像パターンに従って電流または電界を供与できる手段 2 4 を透明導電膜 1 4 に接続した該基板 1 8 を半導体薄膜（電極）1 6 が該水系液体 2 2 に浸漬されるよう固定するとともに、電極対の他方である対向電極 2 6 を同様に容器 2 0 内に配置する。一方、飽和カロメル電極 2 5 を、基準液体界面として飽和塩化カリウム水溶液を満たした容器 2 3 に配置し、前記電着材料を含む容器 2 2 との間に塩橋 2 7 を設けた。ここで、飽和カロメル電極 2 5 に対して、 TiO_2 電極 1 6 を作用電極として利用する。

【0043】該基板 1 8 の透明基板 1 2 上に所定のマスクパターン 2 8 を配置して光照射を行うと、光照射による起電力が発生した部分に選択的に電着材料と色材とを含む有色電着膜 3 0 が析出し、画像が形成される（図 6

(C)）。この有色電着膜が形成された基板 1 8 を水系液体 2 2 から取り出して溶媒を除去することにより、着色層 3 0 を固定化する。なお、ここではマスクパターン 2 8 を配置して起電力を発生させる部分を決定したが、マスクパターン 2 8 を用いず、直接レーザー光により書き込みを行うことにより、所定の部分に光照射による起電力を発生させることもできる。この画像 3 0 は、紙等の被転写媒体 3 1 に転写することもできる（図 6 (D)）。

【0044】飽和カロメル電極電位は 2 0℃、2 5℃、3 0℃においてそれぞれ 0. 2 4 4 4 V、0. 2 4 1 2 V、0. 2 3 8 7 8 V であり、ほぼ接地電位 = 0 V に等しい。画像を形成するに当たっては、飽和カロメル電極を使用せず、容器（電解液）をアース接続して使用することもできるが、ワーク電極（析出側電極）の電位を明確にするため、前記のように電解液を飽和カロメル電極に接続し電解液表面の電位を飽和カロメル電極の標準電位に設定してもよい。

【0045】次に、光電着膜作製の露光装置について述べる。この露光方法としては、レーザーを光源として、走査露光を行う方法、マスクパターンを介して全面露光をする方法等が挙げられ、後者の場合、光源としては、基板全領域を均一に照射しうる均一照射光源を用いることが好ましい。また、露光する光の波長は、半導体に感度がある波長という観点から決定される。通常は水銀灯や水銀キセノンランプ、キャノンランプ、He-Cd レーザー、He-Ne レーザー、 N_2 レーザー、エキシマレーザー、半導体レーザーなどが好適に使われる。

【0046】露光装置は、図 7 に模式図で示したような、マスクパターンを用いる全面露光を使用する画像形成装置の他、図 8 に概略構成図で示すような、He-Ne レーザーを用いて走査露光により画像形成に必要な光照射を行う画像形成装置を用いることもできる。この装置によれば、所定のマスクパターンによらず、スキャナーコントローラーに画像情報を入力することにより、自由な像様露光が可能となる。

【0047】また、電着膜析出と転写とを含む画像形成を連続的に行うために、図 9 に概略構成図で示すような、ロール状の電極基板を有する連続画像形成装置を用いることもできる。本発明の画像形成装置は、これらに限定されず、前記構成要素を備えるものであれば、公知の部材を組み合わせる種々の変形例が可能である。

【実施例】

【0048】以下に、実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。

（実施例 1）図 2 (A) に示すように ITO 基板上に EB (Electron Beam) 蒸着により 2 0 0 nm TiO_2 を蒸着する。つぎに、光半導体の導電性を上げるために還元処理を行う。還元処理は、3 % の水素ガ

スが混合された純窒素ガス中で350度で10分間アニールすることを行った。これを、図7に示したように電気化学で一般的な三極式の配置において、0.02MのPro Jet Farst Yellow2を含む水溶液中で、飽和カロメル電極に対しTiO₂電極を作用電極として利用し、作用電極を2.0Vにして基板の裏側から水銀キセノンランプをフォトマスクを介して10秒間光を照射したところ、TiO₂表面に光が照射された領域だけPro Jet Farst Yellow2の薄膜による画像が形成された。この画像が描かれたTiO₂基板をpH10のアルカリ性水溶液を含んだ紙に接触させたところPro Jet Farst Yellow2が再溶解してして、紙に画像が転写された。

【0049】(実施例2) 図2(A)に示すように厚さ1mmのガラス基板にITOの透明導電膜をスパッタリングで100nm製膜し、さらに250nmのTiO₂を製膜する。つぎに、TiO₂の光電流特性を上げるために還元処理を行う。還元処理は、3%の水素ガスが混合された純窒素ガス中で350度で10分間アニールすることを行った。これを、実施例1と同様に電気化学で一般的な三極式の配置において、スチレン-アクリル酸共重合体(分子量13,000、疎水基/親水基+疎水基)のモル比65%、酸価150)とアゾ系赤色超微粒子顔料を固形分比率で1対1に分散させた顔料を含む水溶液中で、飽和カロメル電極に対しTiO₂電極を作用電極として利用し、作用電極を1.7Vにして基板の裏側から水銀キセノンランプ(山下電装製、波長365nmの光強度50mW/cm²)をフォトマスクを介して10秒間光を照射したところ、TiO₂表面に光が照射された領域だけ赤色の薄膜による画像が形成された。この画像が描かれたTiO₂基板を紙に接触させ、加圧しながら、150℃に加熱したところ赤色の画像が紙に転写された。

【0050】(実施例3) 図2(B)に示すようにSnO₂の透明導電膜を蒸着したホウケイ酸ガラス基板の上に、n型のa-Siを50nm、i型のa-Siを300nm、p型のa-Siを20nmのp型のa-SiCを20nmの順で積層する。このpin構造を持ったa-Si基板を図7に示したように電気化学で一般的な三極式の配置において、0.02MのPro Jet Farst Yellow2を含む水溶液中で、飽和カロメル電極に対しSnO₂電極を作用電極として利用し、作用電極を1.8Vにして基板の裏側からキセノンランプをフォトマスクを介して、10秒間光を照射したところ、p-SiC表面に光が照射された領域だけPro Jet Farst Yellow2の薄膜による黄色い画像が得られた。この画像が描かれたpin基板をpH10のアルカリ性水溶液を含んだ紙に接触させたところPro Jet Farst Yellow2が再溶解してして、紙に黄色い画像が転写された。

【0051】(実施例4) 有機PN接合基板は、図2(C)に示したように透明導電膜(ITO)付きのホウケイ酸ガラスの上にペリレン誘導体であるベンズイミザゾールペリレンを50nm、銅フタロシアニンを50nmの順で積層する。これを図7に示した電気化学で一般的な三極式の配置において、0.02MのPro Jet Farst Yellow2を含む水溶液中で、飽和カロメル電極に対し透明導電膜電極を作用電極として利用し、作用電極を1.8Vにして基板の裏側からキセノンランプをフォトマスクを介して、10秒間光を照射したところ、銅フタロシアニン層表面に光が照射された領域だけPro Jet Farst Yellow2の薄膜による黄色い画像が得られた。この画像が描かれたpin基板をpH10のアルカリ性水溶液を含んだ紙に接触させたところPro Jet Farst Yellow2が再溶解してして、紙に黄色い画像が転写された。

【0052】(実施例5) 図2(B)に示したようにSnO₂の透明導電膜を蒸着したホウケイ酸ガラス基板の上に、p型のa-Siを50nm、i型のa-Siを300nm、n型のa-Siを20nmのn型のa-SiCを20nmの順で積層する。このpin構造を持ったa-Si基板を図7に示したように電気化学で一般的な三極式の配置において、0.02MのCathilon Pure Blue 5GHを含む水溶液中で、飽和カロメル電極に対しSnO₂電極を作用電極として利用し、作用電極を-0.7Vにして基板の裏側からキセノンランプをフォトマスクを介して、10秒間光を照射したところ、n-SiC表面に光が照射された領域だけCathilon Pure Blue 5GHの薄膜による青色の画像が得られた。この画像が描かれたpin基板をpH5の酸性水溶液を含んだ紙に接触させたところCathilon Pure Blue 5GHが再溶解してして、紙に青色の画像が転写された。

【0053】(実施例6) 図2(A)に示すように厚さ1mmのガラス基板にITOの透明導電膜をスパッタリングで100nm製膜し、ITO薄膜上にゾル-ゲル法により250nmTiO₂を製膜する。製膜はITO基板上にスピコート法でTiO₂のアルコキシド(日本曹達製、アトロンNTi-092)を回転速度1500回転、20秒間で製膜したあと、約500度で1時間加熱すればTiO₂の膜が形成される。還元処理は、実施例1と同様に3%の水素ガスが混合された純窒素ガス中で350度で10分間アニールすることを行った。これを、図7に示したように電気化学で一般的な三極式の配置において、0.01MのPro Jet Farst Yellow2と0.01MのCathilon Pure Blue 5GHを混合させた水溶液中で、飽和カロメル電極に対しTiO₂電極を作用電極として利用し、作用電極を2.0Vにして基板の裏側から水銀キ

セノンランプ（山下電装製、波長 365 nm の光強度 50 mW/cm²）をフォトマスクを通して 10 秒間光を照射したところ、TiO₂ 表面に光が照射された領域だけ緑色の画像が形成された。この画像が描かれた TiO₂ 基板を紙に接触させ、加圧しながら、150℃に加熱したところ緑色の画像が紙に転写された。

【0054】（実施例 7）実施例 6 と同様に ITO 基板上にゾル・ゲル法により 200 nm TiO₂ を製膜する。製膜は ITO 基板の上にスピンコート法で TiO₂ のアルコキシドを製膜し約 550 度で 1 時間加熱すれば TiO₂ の膜が形成される。還元処理は、実施例 1 と同様に 3% の水素ガスが混合された純窒素ガス中で 350 度で 10 分間アニールすることを行った。これを、図 7 に示したように電気化学で一般的な三極式の配置において、0.02 M の Pro Jet Farst Yellow 2 を含む水溶液中で、飽和カロメル電極に対し TiO₂ 電極を作用電極として利用し、作用電極を 2.0 V にして基板の裏側から He-Cd レーザーを光源とするガルバノスキャナー装置で画像を描画した。レーザーのスキャンスピードは 1 mm/sec で行った。すると、TiO₂ 表面に光が照射された領域だけ Pro Jet Farst Yellow 2 の薄膜による黄色い画像が形成された。この画像が描かれた TiO₂ 基板を pH 10 のアルカリ性水溶液を含んだ紙に接触させたところ Pro Jet Farst Yellow 2 が再溶解してして、紙に黄色い画像が転写された。

【0055】（実施例 8）実施例 3 と同様に SnO₂ の透明導電膜を蒸着したホウケイ酸ガラス基板の上に、n 型の a-Si を 50 nm、i 型の a-Si を 300 nm、p 型の a-Si を 20 nm の p 型の a-SiC を 20 nm の順で積層する。この pin 構造を持った a-Si 基板を図 7 に示したように電気化学で一般的な三極式の配置において、0.02 M の Pro Jet Farst Yellow 2 を含む水溶液中で、飽和カロメル電極に対し SnO₂ 電極を作用電極として利用し、作用電極を 1.8 V にして基板の裏側から He-Ne レーザーを光源とするガルバノスキャナー装置で画像を描画した。レーザーのスキャンスピードは 1 mm/sec で行った。すると、p-SiC 表面に光が照射された領域だけ Pro Jet Farst Yellow 2 の薄膜による黄色い画像が得られた。この画像が描かれた pin 基板を pH 10 のアルカリ性水溶液を含んだ紙に接触させたところ Pro Jet Farst Yellow 2 が再溶解してして、紙に黄色い画像が転写された。

【0056】（実施例 9）QCM 法（水晶振動子マイクロバンス法）で一定時間に電着される色素量を、導電率を変化させて電着量の導電率に与える影響を調べた。電着材料は 0.01 M の Pro Jet Farst Yellow 2 で、導電率は NaCl を加えることで変化した。QCM 装置は北斗電工製のもので、電極はイ

オンプレーティングで製膜した Au 電極である。付着量は水晶振動子の周波数の変化量であり、電着された素の質量に比例する。図 5 に示すように、約 50 mS/cm まではほぼ比例するが、その後約 100 mS/cm で飽和することがわかった。

【0057】（実施例 10）図 2 (A) に示すように厚さ 1 mm のガラス基板に ITO の透明導電膜をスパッタリングで 100 nm 製膜し、ITO 薄膜上にゾル・ゲル法により 250 nm TiO₂ を製膜する。製膜は ITO 基板上にスピンコート法で TiO₂ のアルコキシド（日本曹達製、アトロン NTi-092）を回転速度 1500 回転、20 秒間で製膜したあと、約 500 度で 1 時間加熱すれば TiO₂ の膜が形成される。還元処理は、実施例 1 と同様に 3% の水素ガスが混合された純窒素ガス中で 350 度で 10 分間アニールすることを行った。これを、実施例 1 と同様に電気化学で一般的な三極式の配置において、スチレンーアクリル酸共重合体（分子量 13,000、疎水基／（親水基＋疎水基）のモル比 65%、酸価 150）とフタロシアニン系超微粒子シアン顔料を固形分比率で 1 対 1 に分散させた顔料を含む水溶液中で、飽和カロメル電極に対し TiO₂ 電極を作用電極として利用し、作用電極を 1.8 V にして基板の裏側から水銀キセノンランプ（山下電装製、波長 365 nm の光強度 50 mW/cm²）を、シアンに着色したい領域のみ透過性があるように予め作製しておいたフォトマスクを介して 10 秒間光を照射したところ、TiO₂ 表面に光が照射された領域だけシアンの薄膜による画像パターンが形成された。

【0058】次に、水洗した後、スチレンーアクリル酸共重合体（分子量 13,000、疎水基／（親水基＋疎水基）のモル比 65%、酸価 150）と、アゾ系超微粒子マゼンタ顔料を固形分比率で 1 対 1 に分散させた顔料を含む水溶液中で、飽和カロメル電極に対し TiO₂ 電極を作用電極として利用し、作用電極を 1.8 V にして基板の裏側から水銀キセノンランプ（山下電装製、波長 365 nm の光強度 50 mW/cm²）を、マゼンタに着色したい領域のみ透過性があるように予め作製しておいたフォトマスクを介して 10 秒間光を照射したところ、TiO₂ 表面に光が照射された領域だけマゼンタの薄膜による画像パターンが形成され、シアンとマゼンタの 2 色画像が形成された。

【0059】さらに水洗した後、スチレンーアクリル酸共重合体（分子量 13,000、疎水基／（親水基＋疎水基）のモル比 65%、酸価 150）と、アゾ系超微粒子イエロー顔料を固形分比率で 1 対 1 に分散させた顔料を含む水溶液中で、飽和カロメル電極に対し TiO₂ 電極を作用電極として利用し、作用電極を 1.8 V にして基板の裏側から水銀キセノンランプ（山下電装製、波長 365 nm の光強度 50 mW/cm²）を、イエローに着色したい領域のみ透過性があるように予め作製してお

いたフォトマスクを介して10秒間光を照射したところ、 TiO_2 表面に光が照射された領域だけイエローの薄膜による画像パターンが形成され、シアン、マゼンタ、イエローの3色画像が形成された。

【0060】さらに水洗した後、スチレン-アクリル酸共重合体（分子量13,000、疎水基／（親水基＋疎水基）のモル比65％、酸価150）と、カーボンブラック（平均粒子径80nm）を固形分比率で1対1に分散させた顔料を含む水溶液中で、飽和カロメル電極に対し TiO_2 電極を作用電極として利用し、作用電極を1.6Vにして基板の裏側から水銀キセノンランプ（山下電装製、波長365nmの光強度50mW/cm²）を、ブラックに着色したい領域のみ透過性があるように予め作製しておいたフォトマスクを介して10秒間光を照射したところ、 TiO_2 表面に光が照射された領域だけブラックの薄膜による画像パターンが形成され、4色フルカラーの画像が形成された。この画像が描かれた TiO_2 基板を紙に接触させ、加圧しながら、150℃に加熱したところフルカラーの画像が紙に転写された。

【0061】

【発明の効果】本発明の画像形成方法によれば、有機半導体又は無機半導体からなる基板上にわずか数Vの低い電圧で電着膜の画像を形成することができ、さらに、光起電力を有する半導体を利用して光の照射部分のみに光強度に応じた電着膜の画像を形成することができるという、優れた効果を奏する。さらに本発明の画像形成装置によれば、高解像度で階調性の制御が容易な高画質の画像を容易に形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】（A）はショットキー接合、（B）はpin接合の場合の半導体のエネルギーバンドを示す模式図である。

【図2】（A）は透明なn型半導体基板の構成を示す概略断面図であり、（B）はpin構造を有するa-Si基板の構成を示す概略断面図であり、（C）は有機pn接合基板の構成を示す概略断面図である。

【図3】電着材料のpHの変化に伴う溶解特性を示すグラフである。

【図4】異なる極性を示し、かつ、併用可能な2つの電着材料のpHの変化に伴う溶解特性を示すグラフである。

【図5】導電率を変化させた時の電着材料の電着量の变化を示すグラフである。

【図6】（A）～（D）本発明の画像形成プロセスを示す概略断面図である。

【図7】実施例の画像形成に用いた装置の概略構成図である。

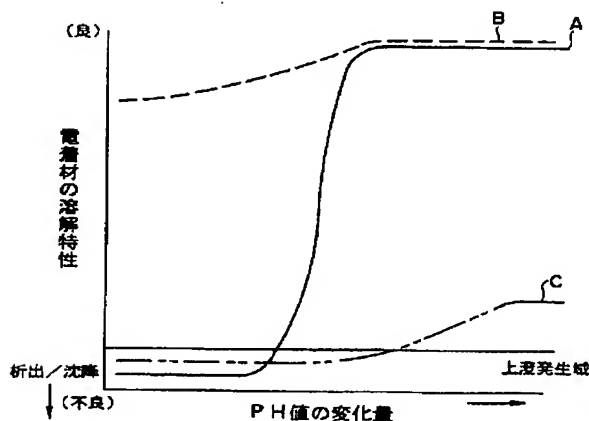
【図8】He-Neレーザーを用いて走査露光により光照射を行う画像形成装置の概略構成図である。

【図9】ロール状の電極基板を有する連続画像形成装置の概略構成図である。

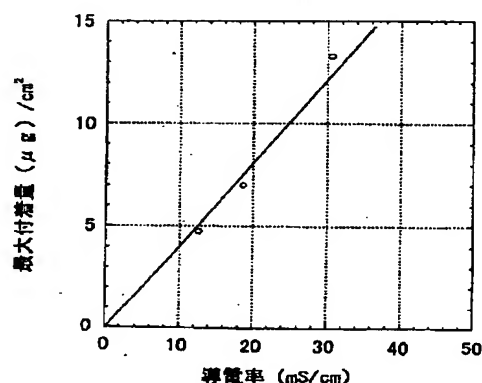
20 【符号の説明】

- 1 2 透明基板
- 1 4 透明導電膜
- 1 6 半導体薄膜
- 1 8 基板
- 2 0 液体を保持し得る容器
- 2 2 電着材料を含有する水系液体（電着液）
- 2 4 電流／電界供与手段
- 2 6 対向電極
- 2 5 飽和カロメル電極
- 2 7 塩橋
- 2 8 マスクパターン
- 3 0 有色電着膜（画像）

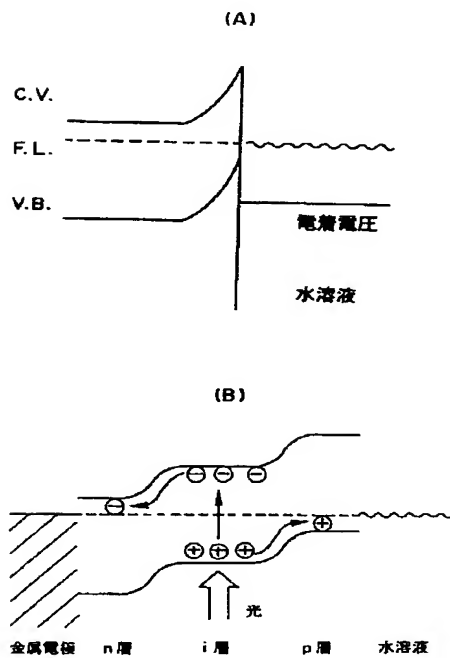
【図3】



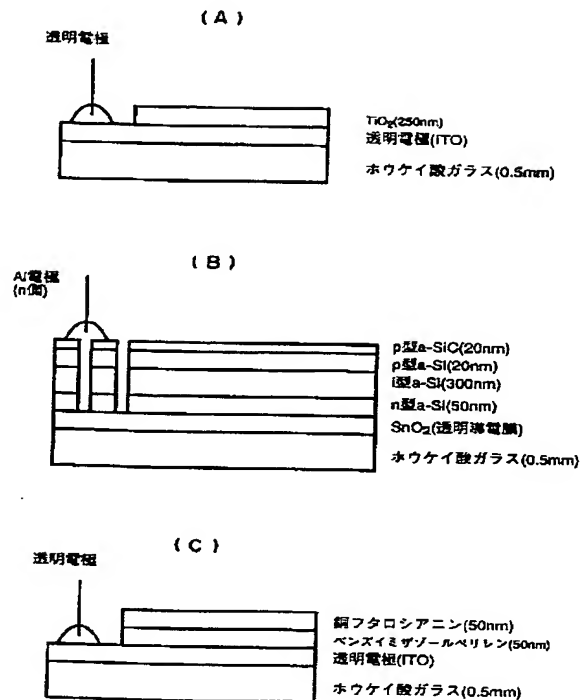
【図5】



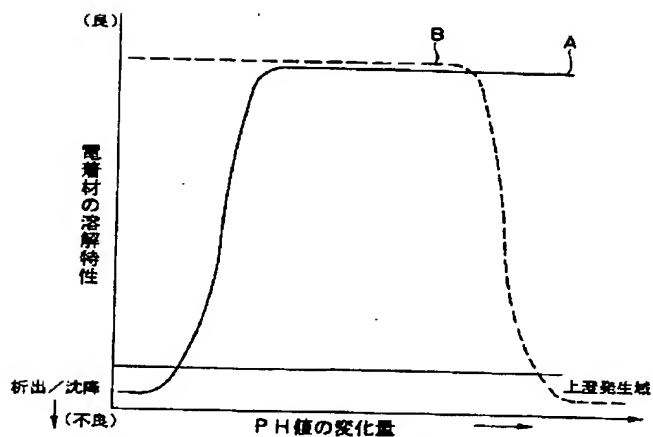
【図 1】



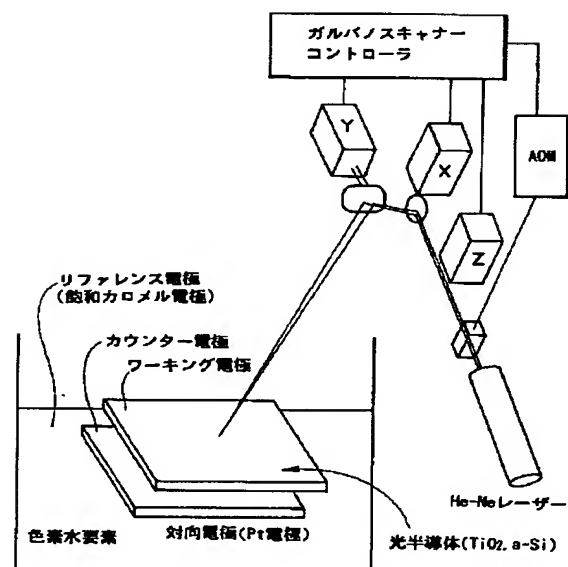
【図 2】



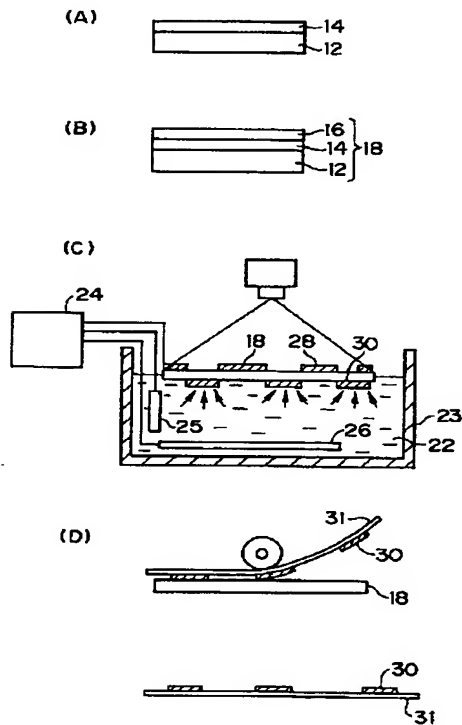
【図 4】



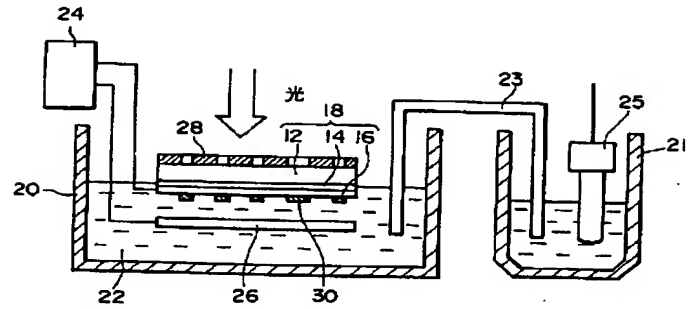
【図 8】



【図 6】



【図 7】



【図 9】

